

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-345992

(43) 公開日 平成6年(1994)12月20日

| (51) Int.Cl. ⁴ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|---------|--------|
| C 0 9 B | 67/50 | Z | 7306-4H | |
| | 67/04 | | 7306-4H | |
| | 67/20 | B | 7306-4H | |
| G 0 3 G | 5/06 | 3 7 1 | 9221-2H | |

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

| | | | |
|-----------|----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平5-133150 | (71) 出願人 | 000005980 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 |
| (22) 出願日 | 平成5年(1993)6月3日 | (72) 発明者 | 東原 宏和 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内 |

(54) 【発明の名称】 X型無金属フタロシアニンの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 優れた特性の電子写真感光体の如き塗被層と支持体よりなる塗被部材を与え、かつ該塗被部材製造用塗液の貯蔵安定性に優れたX型無金属フタロシアニンの製造方法を提供すること。

【構成】 α 型無金属フタロシアニンをボールミル乾式摩砕処理によってX型へ結晶型を転移させることよりなるX型無金属フタロシアニンの製造方法において、ボールミル乾式摩砕処理開始時点からX型無金属フタロシアニンへの結晶転移が飽和に達した時点までの時間の、2倍を越す合計時間に亘ってボールミル乾式摩砕処理を行うことによって、X型無金属フタロシアニンを製造する。そして、 α 型からX型への結晶型の転移進行程度は、時間経過に従って粉体をサンプリングし、X線回折パターンや赤外線スペクトル等の観測を行うことによつて判定することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 α 型無金属フタロシアニン系をボールミル乾式摩砕処理によって結晶型転移させることによるX型無金属フタロシアニンの製造方法において、 α 型無金属フタロシアニンのボールミル乾式摩砕処理を開始した時点からX型無金属フタロシアニンへの結晶転移が飽和に達した時点までの時間の、2倍を越す合計時間に亘ってボールミル乾式摩砕処理を行うことを特徴とする、X型無金属フタロシアニンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はX型無金属フタロシアニンの製造方法に関し、更に詳しくは、例えば電子写真感光体等の塗被部材に使用した際の特性が優れ、かつ各種塗被部材製造用塗液の長期貯蔵安定性に優れたX型無金属フタロシアニンの製造方法に関する。

【0002】可視光域から近赤外域に亘って高い感光性を示すX型無金属フタロシアニンは、物質の光電変換作用を利用する光電変換素子、例えば太陽電池、光センサー、光スイッチング素子や電子写真感光体等における光活性物質として有効に利用でき、特に電子写真感光体用感光性顔料として近年盛んに検討されつつあるものである。

【0003】

【従来の技術】光電変換物質を使用した各種光電変換素子とりわけ電子写真感光体において、従来Se、Se/Te、Se/As、CdS、Si、ZnO等の無機物質が使われたが、感光波長域の広さ、安全性、加工性、経済性などの点で十分に満足し得るものではなく、近年に到って有機半導体（OPCと略称）と呼ばれる各種化学構造の有機化合物が無機物質の欠点を補って余りある優れた材料であることが判り、多数の有用なOPCが見出され、既に実用化されているものも幾つかある。

【0004】それらの中でも、フタロシアニン類は最も優れたOPCの一つであり、可視光域から近赤外域に亘る感光波長域の広さ、高い感光度、安定性（耐久性）、安全性、施工・加工性、経済性等の勝れた特長を持つことで著名のものである。フタロシアニン類にも銅、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、チタン、ジルコニウム、インジウム、ゲルマニウム、錫、鉛、モリブデン、砒素等の金属イオンと錯塩を形成した各種金属フタロシアニン、あるいは金属を含有しない無金属フタロシアニンが知られており、いずれも有用なOPCとして知られる。

【0005】本発明はフタロシアニン類の中の無金属フタロシアニンの製造方法に関わり、特に、例えば特公昭44-14106号公報に記載されているような、OPCとしては極低活性の α 型無金属フタロシアニンへ機械的な処理を施して電子写真術における光導電性材料として高活性かつ有用な結晶型に交換したX型無金属フタ

シアニン（該公報でX形メタルフリーフタロシアニンと呼ばれるもの）、あるいは特開平2-233769号公報記載のX形メタルフリーフタロシアニンと同型のもの（すなわち、X型無金属フタロシアニン）の如き、可視光域から近赤外域に亘って高い感光性を示す無金属フタロシアニンの製造方法に関わるが、例えば電子写真感光体のような塗被部材に使用して優れた特性（例えば、高い感光度、広い感光域、小さい暗減衰等）を発揮するのみでは不十分で、併せて該塗被部材製造時にトラブルを起こさないようなものでなければ工業的に使用できない。

【0006】すなわち、塗被部材例えば電子写真感光体は通常、各種の金属、金属ラミネートフィルムや紙、導電剤で加工したフィルムや紙、金属繊維混抄紙や不織布などのような導電性支持体（平板状のみならず湾曲したものを含む）上へ、薄膜状に塗被層を形成させて製造される。このときフタロシアニンのような顔料を蒸着法で薄膜形成させることもあるが、若くは生産性が劣るので、現今では結着剤（バインダー）やその他の素材と共に有機溶媒中に分散して塗液となし、支持体上へ塗布・乾燥するのがほぼ通例となっている。

【0007】本発明は特に電子写真感光体に関連するのでそれについて詳しく述べるが、その構造にも種々あり、大別すると、アンカーコートが施してあるてもよい導電性支持体上へ、フタロシアニンのような光電変換機能顕著な素材（これを電荷発生材料CGMと称する）と必要なら電荷輸送材料（CTMと称する）とを絶縁性結着剤中に分散して塗工した単層構造のもの、CGM層とCTM層とを重ね塗りした積層構造のものとなるが、本発明は全ての構造の電子写真感光体に用いるに適したX型無金属フタロシアニンを包含する。

【0008】電子写真術においては、電子写真感光体層の上へ暗所に静電荷を帯電させた後、画像に露光を行なうことによって露光部分の電気伝導度を高めて電荷を消失させ、結果として静電荷からなる潜像を形成させ、次いでトナーと呼ばれる乾燥着色粉もしくは着色粉懸濁液を接触させて、静電潜像に対応した可視画像を得る（現像）のを作像プロセスの基本とする。

【0009】良質の画像を得るためには、塗被層表面は高い平滑性が要求される。従って、電子写真感光体層製造用塗液中のフタロシアニンのような顔料は、なるべく球状に近い形態の数 μm 以下のサイズの微粉体で、かつ塗液貯蔵中に結晶成長や凝集などの変質を起こしてはいけない。しるかに、本発明者の経験によれば、X型無金属フタロシアニンを使用して調成した塗液は、調成直後では塗液としての液性は良好で、かつ塗布・製造された電子写真感光体も異常ない場合でも、塗液を長期貯蔵したときに、液性異常、特に粘度の異常な上昇や、顔料の凝集、分散不良等が見られ、使用不可となることがあり（その場合、電子顕微鏡で長さ数 μm 以上の針状晶へ

の結晶成長が観察されることが多い)、その対策の検討が必要となり、種々の実験を重ねた結果、本発明が生まれるに至ったのである。

【01010】無金属フタロシアニンは種々の結晶構造を有するいわゆる同質異晶もしくは結晶多形を示す有機顔料であり、電子写真において著しく高い感光性を示す結晶構造のものであるX型無金属フタロシアニンは、例えば上記の特公昭44-14106号公報に記載されているように、先ず β 型(最安定結晶構造)を合成し、次いで濃硫酸/水系再沈殿処理によって α 型(最不安定結晶構造)へ結晶転移させ、最後に α 型無金属フタロシアニンをボールミル摩砕のごとき機械的摩砕処理などの手段によりX型(準安定結晶構造)へ変換させることによって製造できる。そして、どの結晶型をとっているかはX線回折パターンや赤外線スペクトル等を活用することによって判定することができる。

【01011】本発明者は文献類を参考に、先ず β 型無金属フタロシアニンを合成し、次いで硫酸/水系再沈殿処理によって α 型に転移させ、その後の機械的摩砕処理法としてボールミルによる乾式摩砕法を採用した。 α 型からX型への結晶転移の程度は、摩砕開始時点より所定時間毎に必要最少量の粉体をサンプリングし、X線回折パターンや赤外線スペクトルを活用して判定した。併せて、各サンプルにつき塗液を調成して、先ず粘度を測定し、その日のうちに電子写真感光体を作成し、後日電子写真特性値を測定した。そして、各塗液は密栓して一定の暗所に貯蔵した。

【01012】その結果、十分にX型に転移し、電子写真特性も良好であるにも拘らず、貯蔵後の塗液が著しく増粘・変質してしまい、もはや塗液として使用不可になる場合があることを経験したのである。

【01013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れた特性の電子写真感光体の如き塗液部材を与え、かつ該塗液部材製造用塗液の貯蔵安定性に優れたX型無金属フタロシアニンの製造方法を提供することである。

【01014】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、 α 型無金属フタロシアニンをボールミル乾式摩砕処理によって結晶型転移させることよりなるX型無金属フタロシアニンの製造方法において、 α 型無金属フタロシアニンのボールミル乾式摩砕処理を開始した時点からX型無金属フタロシアニンの結晶転移が飽和に達した時点までの時間の、2倍を越す合計時間と亘ってボールミル乾式摩砕処理を行うことにより解決された。転移が飽和に達したか否かは、X線回折や赤外線スペクトル等により判定できた。

【01015】 α 型無金属フタロシアニンでは、CuK α のX線に対するX線回折パターン(CuK α 線)においてブラッグ角度 $2\theta=6.8^\circ$ 付近に、一方X型では $2\theta=7.6^\circ$ 付近に、それぞれ最大強度ピークが観測されるので、これらのピーク強度の比が α 型/X型の存在比率の指標となる。また、赤外線スペクトルでは700から800 cm^{-1} の数本の吸収ピークが、 α 型とX型で顕著に異なる(α 型では733 cm^{-1} 付近の、X型では754 cm^{-1} 付近の吸収ピークが夫々特異的)ので矢張り α 型からX型への転移程度の指標を与える。従って、本発明においては、主としてこれらのスペクトルを活用してX型への結晶転移程度を判定した(これらのピーク強度比の数値は飽くまでも、 α 型からX型への変換がもはや飽和したか否かを知するための指標であって、決して定量分析値ではない)。

【01016】 α 型からX型への変換方法は、上記の公知公報類にも記載されているように、ボールミルによる乾式摩砕法(特に、混ぜ物なしのニートミリング)が、コストや手間を考へても実面的である。なお、特開平4-4264号公報には、遊星型ボールミル(以下、遊星ミルと略称)使用の記載があるが、これは原理的には従来のボールミルと同じ粉砕機であり、ボットの自転と公転を併せて処理時間の短縮を図ったものなので、本発明ではボールミルに含める。また、摩砕処理時のボールミル周囲の気温については、常識的な生活温度の範囲ではあまり考慮する必要はなかった。なぜなら、摩砕運転時、ボールミル特に遊星ミルではそれ自体かなり昇温し、ボットの粉体もそれにつれて相当に昇温している。

【01017】かくして、摩砕開始時点より時間経過に従って(例えば8時間または24時間毎に)、必要最少量の無金属フタロシアニン粉体をサンプリングし、 α 型からX型への結晶転移の程度をX線回折パターンや赤外線スペクトル等により判定した。併せて、各サンプルにつき塗液を調成し、直ちにB型粘度計を用いて20℃における粘度を測定し、その日のうちに電子写真感光体を作成し、後日電子写真特性値を測定した。そして、各塗液は密栓して一定の暗所(≦25℃)に貯蔵し、1週間間隔で粘度等を測定し、目視によっても液状が良好か不良かを観察した。

【01018】その結果、 α 型からX型への変換が飽和に達し、電子写真特性値も良好となる摩砕時間のサンプルはもとより、それより長い時間を掛けて摩砕処理したサンプルでも、塗液は1週間後には増粘しており、それ以後益々粘度上昇し、青色顔料の凝集やベヒクルからの分離(分散不良)さえ認められ、もはや塗布不能の状態に立ち至ってしまうことが判った。しるかに、結晶型転移飽和と到達摩砕時間の2倍を越す時間と亘って摩砕処理したサンプルでは、その塗液は1週間後にはもとより数週間以上貯蔵した後も、増粘などの変質は認められず、しかも貯蔵後の塗液を用いて作成した電子写真感光体は、塗布表面状態のみならずその電子写真特性において何等悪化が見られなかったのである。

【01019】上記の特公昭44-14106号公報等に

も見られる通り、X型への変換が充分と判断される最少時間で摩砕処理を終えるのが工業的には通例と考えられ、その2倍を越す長時間に亘ってなお摩砕処理を続行するということは、いわば非常識なことと思われるが、本発明において初めて、かかる方法が塗液貯蔵安定性に優れたX型無金属フタロシアニン顔料粉体を与えるのに好適な方法であることが見出された。この理由として、メカノケミカルな分解反応が若干起きて微量の不純物が生成し、それが粉体に作用して結晶成長を阻止するためと考える。

【0020】

【実施例】次に、本発明を実施例により、更に詳細に説明する。なお、以下に示す部および%は、断りのない限り重量基準である。

【0021】実施例1

P、J、プラチナ等の方法（ジャーナル・オブ・ヘテロサイクリック・ケミストリー、第7巻、1403頁、1970年刊）を参考にして合成したβ型無金属フタロシアニンを出発原料として用いて、以下の操作を行なった。該原料（β型紫色結晶）100部を試薬特級硫酸（濃度97%）の2、000部へ氷水浴冷却下、徐々に加えて溶解し、ガラスフィルターを用いて濾過した。この溶液を、10、000部の蒸留水へ20℃以下に保ちつつ30分間掛けて滴下し、暫時攪拌後一夜静置し、上澄液を傾斜で除いた後沈澱を吸引し取り、フィルターケーキを中性になるまで水洗し、更に何回も水洗した。最後にメタノールで洗った後、70℃にて一夜以上乾燥して、α型無金属フタロシアニン92部を得た。

【0022】上記の方法で得たα型無金属フタロシアニンの120gを、アルミナ製ボット（容量2、000ml）にとりアルミナ製ボール（直径20mm）2、000gを入れて、室温40℃に調節した恒温室内で、100回転/分の回転速度でボールミル摩砕処理を開始した。しかる後、原則として1日（24時間）毎に顔料粉体の必要最少量をサンプリングし、X線回折パターンと赤外線吸収スペクトルを測定した。摩砕処理は35日間まで行なった。

【0023】摩砕処理0時間すなわち摩砕前の無金属フタロシアニンでは、CuKαの波長に相当するX線を線源とするX線回折パターンにおいては、ブラッグ角度 $2\theta = 6.80^\circ, 7.45^\circ, 13.67^\circ, 13.85^\circ, 14.98^\circ, 15.71^\circ, 16.18^\circ, 20.55^\circ, 21.13^\circ, 24.27^\circ, 26.68^\circ, 26.87^\circ, 27.05^\circ, 27.21^\circ, 27.38^\circ, 27.50^\circ, 27.62^\circ$ に $\pm 0.2^\circ$ の誤差範囲で特異的な強い回折ピークが認められ、α型であることが確認された。赤外線吸収スペクトルでは、 700 cm^{-1} 台に765（弱）、733（最強）、 713 cm^{-1} （強）の3本の、α型に

特有の吸収ピークが認められた。摩砕処理8日間（8×24時間）のサンプルに至って、X線回折パターンではブラッグ角度 $2\theta = 7.60^\circ, 9.18^\circ, 11.24^\circ, 14.38^\circ, 15.24^\circ, 16.84^\circ, 17.37^\circ, 20.40^\circ, 20.89^\circ, 21.66^\circ, 22.30^\circ, 23.88^\circ, 26.25^\circ, 27.36^\circ, 28.63^\circ, 30.56^\circ$ に、 $\pm 0.2^\circ$ の誤差範囲でX型に特異的な強い回折ピークが認められた。しかし、 $2\theta = 6.82^\circ$ に未転移α型によるかもしれない弱いピーク（肩）が認められたので、その強度と $2\theta = 7.60^\circ$ のピーク強度の比を求めた。他のサンプリング試料も同様にを行った。

【0024】原則として1日毎に採取した顔料粉体サンプルは、下記の配合で塗液を調成し、電子写真感光体を作成し、電子写真特性値を測定した。

| | |
|------------------|-----|
| 無金属フタロシアニン粉体サンプル | 1部 |
| アクリル系共重合体（結着剤） | 5部 |
| ジオキサン（有機溶媒） | 80部 |

これら3者をガラスビーズと共に密閉容器中2時間、ベイントコンディショナーを用いて振盪することによって分散させ、ガラスビーズをふるいで除き、濃青色の塗液を得た。直ちに20℃における粘度をB型粘度計を用いて測定した。また、各塗液を表面陽極酸化処理したアルミニウム板上へ、ワイヤーバーを用いて乾燥後の固形分塗布量が 5 g/m^2 となるように塗布し、80℃にて乾燥後、黒袋へ入れて1日置いた。塗液残部は密閉容器中、25℃以下の暗所に貯蔵した。

【0025】ボールミル摩砕処理時間と塗液の貯蔵安定性に関するデータを表1に示す。表1より、摩砕時間に拘わらず調液当日は塗液の粘度、外観ともに正常であるが、摩砕時間0～21日の顔料粉体を使用した塗液では貯蔵3～4週間後には粘度および外観に異常（増粘、凝集、分散不良等）を来した。ただ28日以上摩砕処理を行った場合のみ塗液の貯蔵安定性が良好であることが判る。

【0026】調成塗液を用いて作成した単層型電子感光体は、静電記録試験装置（川口電気製SP-428）により電子写真特性測定を行なった。

測定条件：印加電圧 +6kV、光源 タングステン・ランプ、試料面照度2ルックス

【0027】表2に、摩砕処理時間毎のX線回折パターンにおける各特異ピークの強度比、および電子写真特性値を示す。表2において、Iはピーク強度、 V_0 （ボルト）は初期電位、DD（%）は暗所10秒間の表面電位残留百分率、 $E_{1/2}$ （lux・秒）は露光半減露光量である。

【0028】

【表1】

摩砕時間と塗液の粘度(20℃)および目視評価結果

| 摩砕 時間 (日数) | 調液当日 | | | 3週間後 | | | 4週間後 | | |
|------------------|-----------|----------|------------------|-----------|----------|------------------|-----------|----------|------------------|
| | 粘 (cP) | 度 (%) | 目 視 評 価 | 粘 (cP) | 度 (%) | 目 視 評 価 | 粘 (cP) | 度 (%) | 目 視 評 価 |
| 0 | 42.6 | 8 | ○ | 53.3 | 3 | ● | 58.9 | 8 | ● |
| 1 | 42.8 | 4 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 2 | 40.0 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 3 | 40.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 4 | 41.2 | 2 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 5 | 41.5 | 5 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 6 | 41.8 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 7 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 8 | 41.8 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 9 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 10 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 11 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 12 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 13 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 14 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 15 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 16 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 17 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 18 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 19 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 20 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 21 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 22 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 23 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 24 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 25 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 26 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 27 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 28 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 29 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 30 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 31 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 32 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 33 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 34 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |
| 35 | 41.5 | 3 | ○ | 45.9 | 3 | ● | 45.3 | 8 | ● |

表1中、○は良好、△はやや不良、●は不良を表す。

【表2】

【0029】

摩砕時間とX線回折パターンにおける特異ピークの強度比
および電子写真特性値(顕微鏡像)

| 摩砕 時間 (日) | X線回折パターン | | | 電子写真特性値 | | |
|-----------------|--------------------------|--------------------------|--------------|------------------|-----------|---------------------|
| | $I_{6.8^{\circ}}$ (A) | $I_{7.6^{\circ}}$ (B) | 強度比 (A/B) | $V_{0.8}$ (%) | DD (%) | $E_{1.5}$ (f-μg) |
| 0 | 1535 | 915 | 1.68 | | | |
| 1 | 1260 | 896 | 1.41 | 274 | 74.0 | 9.94 |
| 2 | 1190 | 1040 | 1.14 | 285 | 92.3 | 5.36 |
| 3 | 564 | 968 | 0.58 | 292 | 96.8 | 3.24 |
| 4 | 443 | 1130 | 0.57 | 296 | 97.0 | 3.04 |
| 5 | 377 | 1131 | 0.45 | 299 | 96.8 | 2.92 |
| 6 | 300 | 1268 | 0.39 | 300 | 96.1 | 2.90 |
| 7 | 249 | 1414 | 0.41 | 300 | 96.2 | 2.90 |
| 8 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 9 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 10 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 11 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 12 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 13 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 14 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 15 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 16 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 17 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 18 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 19 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 20 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 21 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 22 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 23 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 24 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 25 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 26 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 27 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 28 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 29 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 30 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 31 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 32 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 33 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 34 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |
| 35 | 249 | 1487 | 0.36 | | | |

【0030】表2より、X線回折パターンの $2\theta=6.8^{\circ}$ 付近と 7.6° 付近のピークの強度比($I_{6.8^{\circ}}/I_{7.6^{\circ}}$)は摩砕開始から時間経過と共に小さくなって行くが、摩砕時間8から9日以降はほぼ一定となり、電子写真特性も一定化することが判る。従ってこの場合、X型への転移が飽和に達する摩砕時間は8から9日間であることが分かる。しかるに、表1から判る通り、摩砕時間8から9日間の顔料粉体を用いて調成した塗液は貯蔵安定性不良であり、28日以上に亘って摩砕処理して初めて、貯蔵安定性良好な塗液が得られる。

【0031】実施例2

実施例1に記載の方法で得たα型無金属フタロシアニンを15gとり、めのう製ボット(容量250ml)へ入れ、めのう製ボール(直径20mm)7個を加えて、遊星ミルP-5(フリッツ・ジャパン製)を用いて、デ

イスク360回転/分、ボット780回転/分に設定して室温(±25℃)にて摩砕処理した。原則として8時間間隔で、必要最少量の顔料粉体をサンプリングし、実施例1と同様に各種測定を行なった。摩砕処理は最長120時間まで行なった。

【0032】遊星ミル摩砕処理時間と各顔料粉体サンプルを使用して調成した塗液の、調液当日および25℃以下の暗所貯蔵4週間後の粘度と目視評価結果を表3に示すが、摩砕時間の長短にかかわらず、調液当日の粘度は低く目視評価結果も良好であるが、貯蔵4週間後になると粘度上昇しているものが多く、目視評価結果も不良となるものが検出する。しかし、72時間以上摩砕処理した粉体サンプルを使用して調成した塗液に限って、貯蔵4週間後も良好な状態を保持している。

【0033】一方、各摩砕時間の粉体サンプルのFT-

赤外線スペクトル (KBr錠剤法) における α 型、X 型に特異的な 2 本の吸収ピークの吸光度比を求めた。そして、各調成塗液を用いて、実施例 1 と同様にして単層型電子写真感光体を作成し、やはり同じ方法で電子写真特性値を測定した。結果を表 4 にまとめて示す。

【0034】

【表 3】

摩砕時間と塗液の粘度 (20℃) および目視評価結果

| 摩 砕 時 間 (時間) | 調 成 当 日 粘 度 (cP) | 目 視 評 価 | 4 週 間 後 粘 度 (cP) | 目 視 評 価 |
|--------------------|------------------------|---------|------------------------|---------|
| 0 | 42.6 | ○ | 71.7 | — |
| 0.8 | 29.0 | ○ | 9.5 | ● |
| 1.6 | 29.0 | ○ | 9.5 | ● |
| 2.4 | 29.0 | ○ | 14.6 | ● |
| 3.2 | 29.0 | ○ | 15.5 | ● |
| 4.0 | 29.0 | ○ | 17.0 | ● |
| 4.8 | 29.0 | ○ | 17.0 | ● |
| 5.6 | 29.0 | ○ | 11.0 | ● |
| 6.4 | 29.0 | ○ | 11.1 | ● |
| 7.2 | 29.0 | ○ | 15.8 | ● |
| 8.0 | 29.0 | ○ | 23.8 | ● |
| 8.8 | 29.0 | ○ | 32.2 | ● |
| 9.6 | 29.0 | ○ | 32.2 | ● |
| 10.4 | 29.0 | ○ | 32.2 | ● |
| 11.2 | 29.0 | ○ | 32.2 | ● |
| 12.0 | 29.0 | ○ | 32.2 | ● |

貯蔵4週間後塗液布サンプルの電子写真特性値

| 摩 砕 方 法 | 摩 砕 時 間 | 電 子 写 真 特 性 値 | | |
|------------------|------------|----------------------|--------|------------------------|
| | | V ₀ (ボルト) | DD (%) | E _{L/E} (L・秒) |
| ボール ミル | 28日間 | 297 | 97.5 | 3.02 |
| | 35日間 | 304 | 97.9 | 2.78 |
| 遊 風 ミ ル | 72時間 | 309 | 96.1 | 3.04 |
| | 96時間 | 295 | 96.3 | 3.24 |
| | 120時間 | 305 | 96.4 | 3.16 |

【0039】表5より、貯蔵安定性良好な塗液（貯蔵4週間後）から作成した塗被部材の電子写真特性値は、調液直後に作成した塗被部材の値と比べて見ても、劣化は認められず、電子写真特性においても貯蔵安定性良好であることがわかる。

【0040】

【発明の効果】 α 型無金属フタロシアニンのボールミル乾式摩砕による α 型無金属フタロシアニンの製造方法に

おいては、乾式摩砕を開始して α 型無金属フタロシアニンへの結晶転移が飽和に達するに充分なまでの時間の、2倍を越す合計時間に亘って摩砕を行うと、電子写真感光体の如き塗被部材に使用したときの特性が優れ、かつ該塗被部材製造用塗液の貯蔵安定性に優れた α 型無金属フタロシアニンが製造できる。そして、結晶転移の進行程度は、X線回折パターンや赤外線スペクトル等の測定手段を活用することによって判定できる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-345992

(43)Date of publication of application : 20.12.1994

(51)Int.Cl. C09B 67/50
C09B 67/04
C09B 67/20
G03G 5/06

(21)Application number : 05-133150

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 03.06.1993

(72)Inventor : TSUKAHARA HIROKAZU

(54) PRODUCTION OF TYPE X METAL-FREE PHTHALOCYANINE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a type X metal-free phthalocyanine which gives a coated member consisting of a support and a coating layer of, e.g. an electrophotographic photoreceptor having excellent characteristics and which gives a coating fluid used for producing the coated member and excellent in storage stability.

CONSTITUTION: In this process for producing a type X metal-free phthalocyanine by dry milling an α -form metal-free phthalocyanine in a ball mill to transform to the type X crystal form, the dry milling is performed for more than twice the length of time from the initiation of dry milling to the saturation of the crystalline transition to the type X metal-free phthalocyanine to effect the production thereof. The extent of progress of the crystalline transition can be judged by sampling the powder with the elapse of time for observation of, e.g. the X-ray diffraction pattern and the infrared spectrum.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In a manufacturing method of X type non-metal phthalocyanines which consist of carrying out crystal form transition of the alpha type non-metal phthalocyanines by ball mill dry grinding processing, A manufacturing method of X type non-metal phthalocyanines performing ball mill dry grinding processing [total time which exceeds the twice of time of a time of crystal transition from a time of starting ball mill dry grinding processing of alpha type non-metal phthalocyanines to X type non-metal phthalocyanines reaching saturation].

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacturing method of the X type non-metal phthalocyanines which were excellent in the characteristic at the time of using it, for example for application members, such as an electro photography photo conductor, and were excellent in the long term storage stability of the various coating liquid for application member manufacture in more detail about the manufacturing method of X type non-metal phthalocyanines.

[0002] The X type non-metal phthalocyanines which cover a near-infrared region from a light region, and show high photosensitivity, It can use effectively as a photoactive substance in the optoelectric transducer using a photoelectric conversion operation of a substance, for example, a solar cell, a photosensor, an optical switching element, an electro photography photo conductor, etc., and is inquiring briskly as photosensitive paints for electro photography photo conductors especially in recent years.

[0003]

[Description of the Prior Art] In the various optoelectric-transducer division electro photography photo conductors which use a photoelectric conversion substance, although mineral matter, such as Se, Se/Te, Se/As, CdS, Si, and ZnO, was used conventionally, There is nothing that may fully be satisfied in respect of the size of a sensitization wavelength band, safety, processability, economical efficiency, etc. The organic compound of the various chemical structure which continues till recent years and is called an organic optical semiconductor (OPC and abbreviation) compensates the fault of mineral matter, it turns out that it is more than outstanding material, many useful OPC(s) are found out, and there are also some things already put in practical use.

[0004] Also in them, phthalocyanines are among the most outstanding OPC(s), and it is famous for having the feature excellent in the size of the sensitization wavelength band ranging from the light region to a near-infrared region, high photosensitivity, stability (endurance), safety, coating and processability, economical efficiency, etc. To phthalocyanines, copper, vanadium, iron, cobalt, nickel, titanium, The various metal phthalocyanines in which a metal ion and complex salt, such as a zirconium, indium, germanium, tin, lead, molybdenum, and silicon, were formed, or the non-metal phthalocyanines which do not contain metal are known, and all are known as useful OPC.

[0005] This invention is concerned with the manufacturing method of the non-metal phthalocyanines in phthalocyanines. As [indicate /, for example to JP,44-14106,B / especially] The X type non-metal phthalocyanines which performed mechanical processing to the alpha type non-metal phthalocyanines of super-low activity as OPC, and were changed into the crystal form high activity and useful as a photoconductivity material in electrophotography (what is called cross metal free phthalocyanine in this gazette), Or although concerned with the manufacturing method of the non-metal phthalocyanines which cover a near-infrared region from a light region, and show high photosensitivity like a thing (namely, X type non-metal phthalocyanines) of the same type as cross metal free phthalocyanine given in JP,2-233769,A, For example, it is insufficient just to demonstrate the characteristics (for example, high photosensitivity, a large sensitization region, a small dark decay, etc.) which used and were

system reprecipitation processing, and the dry grinding method by a ball mill was adopted as a subsequent mechanical grinding treatment method. From the grinding start time, the grade of the crystal transition from alpha type to an X type sampled the granular material of the required minimum quantity for every predetermined time, and utilized and judged the X diffraction pattern and the infrared spectrum. It combined, preparation of the coating liquid was carried out per each sample, viscosity was measured first, the electro photography photo conductor was created within the day, and the electrophotographic-properties value was measured later. And each coating liquid sealed and was stored in the fixed dark place.

[0012]As a result, although it fully transferred to the X type and electrophotographic properties were also good, the coating liquid after storage thickened and deteriorated remarkably, and experienced that use may already become improper as coating liquid.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is to provide the manufacturing method of the X type non-metal phthalocyanines which gave the application member like the electro photography photo conductor of the outstanding characteristic, and were excellent in the storage stability of this coating liquid for application member manufacture.

[0014]

[Means for Solving the Problem]In a manufacturing method of X type non-metal phthalocyanines which consist of a technical problem of this invention carrying out crystal form transition of the alpha type non-metal phthalocyanines by ball mill dry grinding processing, it was solved by performing ball mill dry grinding processing [total time which exceeds the twice of time of a time of crystal transition from a time of starting ball mill dry grinding processing of alpha type non-metal phthalocyanines to X type non-metal phthalocyanines reaching saturation]. It has been judged with an X diffraction, an infrared spectrum, etc. whether transition reached saturation.

[0015]In alpha type non-metal phthalocyanines, since a maximum strength peak is observed near $2\theta = 7.6$ degree by an X type on the other hand near bragg angle degree $2\theta = 6.8$ degree in an X diffraction pattern (CuK α line) to X-rays of CuK α , respectively, A ratio of such peak intensity serves as an index of a rate of an abundance ratio of alpha type / X type. In an infrared spectrum, several absorption peaks of 700 to 800 cm^{-1} give an index about transition from an arrow tension alpha type to an X type by that which is notably different by alpha type and an X type (an absorption peak near 754 cm^{-1} is specific respectively in alpha type at an X type near 733 cm^{-1}). Therefore, in this invention, these spectra were mainly utilized and a crystal transition grade to an X type was judged (a numerical value of a peak intensity ratio of these is an index for getting to know whether conversion to an X type from alpha type has already been saturated to the last, and is never a quantitative-analysis value).

[0016]Even if a dry grinding method (especially neat milling without additive admixture) by a ball mill considers cost and time and effort, a converting method from alpha type to an X type has it, as indicated also in the above-mentioned publicly known official reports. [practical] Although JP,4-4264,A has the statement of planet type ball mill (following, planetary mill, and abbreviation) use, since this is what was the same grinder as the conventional ball mill theoretically, combined rotation and revolution of a pot and aimed at shortening of processing time, it is included in a ball mill by this invention. About atmospheric temperature of the circumference of a ball mill at the time of grinding treatment, it seldom needed to take into consideration in the range of a commonsense life temperature. Because, at the time of grinding operation, by ball mill, especially a planetary mill, temperature up is carried out considerably in itself, and temperature up also of the granular material in a pot is fairly carried out along with it.

[0017]In this way, from a grinding start time, according to time progress, a non-metal-phthalocyanines granular material of the required minimum quantity was sampled (for example, [8 hours or 24 hours (every)]), and a grade of crystal transition from alpha type to an X type was judged with an X diffraction pattern, an infrared spectrum, etc. It combined, preparation of the coating liquid was carried out per each sample, viscosity at 20 °C was promptly measured using E type viscosity meter, an electro photography photo conductor was created within the day, and an electrophotographic-properties value was measured later. And each coating liquid

20.40, 20.89, 21.66, 22.30, 23.88, 26.25 and 27.36, and 28.63 or 30.56 degrees. The strong specific diffraction peak was observed in the X type in the error span of ± 0.2 degrees. However, $2\theta =$ since the weak peak (shoulder) by 6.82 degrees was observed in untransferred alpha type, the ratio of the intensity to $2\theta = 7.60$ degree peak intensity was calculated. Other sampling samples were performed similarly.

[0024] The paints granular material sample extracted day by day [1] in principle carried out preparation of the coating liquid by the following combination, created the electro photography photo conductor, and measured the electrophotographic-properties value.

These 3 person with a glass bead 80 copies of 5 copies of non-metal-phthalocyanines granular material sample one-copy acrylic copolymer (binder) dioxanes (organic solvent) 2 hours in a well-closed container. By shaking using a paint conditioner, it was made to distribute, the glass bead was removed with the sieve, and the coating liquid of dark blue was obtained. The viscosity at 20 °C was promptly measured using E type viscosity meter. On up to the aluminum plate which carried out surface anodizing of each coating liquid, it applied so that the solid content coverage after desiccation might become 5 g/m² using a wire bar, and after desiccation, it put in to *** and put at 80 °C on the 1st. The coating liquid remainder was stored in a dark place 25 °C or less among the well-closed container.

[0025] The data about the storage stability of ball mill grinding treatment time and coating liquid is shown in Table 1. Although the viscosity of coating liquid and appearance are normaler irrespective of grinding time on the preparation day than irrespective of Table 1, In the coating liquid which uses the paints granular material on zero to grinding time the 21st, only when abnormalities (thickening, condensation, a maldistribution, etc.) are caused to viscosity and appearance after three to four weeks of storage and grinding treatment is merely performed the 28th day or more, it turns out that the storage stability of coating liquid is good.

[0026] The monolayer type electronic photo conductor created using preparation coating liquid performed electrophotographic-properties measurement with electrostatic recording test equipment (product SP made from Kawaguchi electrical and electric equipment-428).

Measuring condition: Impressed electromotive force +6 kV, light source A tungsten lamp, sample face illumination of 2 lux [0027] The intensity ratio and electrophotographic-properties value of each unique peak in the X diffraction pattern for every grinding treatment time are shown in Table 2. As for peak intensity and V_0 (volt), in Table 2, the surface potential residual percentage for [dark place] 10 seconds, and $E_{1/2}$ (lux and second) of initial potential and DD (%) are [1] potential reduction-by-half light exposures.

[0028]

[Table 1]

摩砕時間と塗液の粘度 (20°C) および目視評価結果

| 摩砕 時間 (日数) | 調液当日 | 3週間後 | 4週間後 |
|------------------|----------|------------|----------|
| 粘度 (cP) | 目視 評価 | 粘度 (cP) | 目視 評価 |
| 0 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 1 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 2 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 3 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 4 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 5 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 6 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 7 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 8 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 9 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 10 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 11 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 12 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 13 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 14 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 15 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 16 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 17 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 18 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 19 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 20 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 21 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 22 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 23 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 24 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 25 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 26 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 27 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 28 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 29 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |
| 30 | 42.6 | 55.3 | 58.3 |

O expresses fitness among Table 1, ** expresses a defect, and - expresses a defect a little.

[0029]

摩砕時間と塗液の粘度 (20℃) および目視評価結果

| 摩砕 時間 (時間) | 調液当日 粘度 (cP) | 目視 評価 | 4週開後 粘度 (cP) | 目視 評価 |
|------------------|--------------------|----------|--------------------|----------|
| 0 | 42.6 | ○ | 71.7 | ● |
| 18 | 39.5 | ○ | 91.5 | ● |
| 24 | 39.5 | ○ | 146.5 | ● |
| 32 | 39.5 | ○ | 155.5 | ● |
| 40 | 39.5 | ○ | 170.0 | ● |
| 48 | 39.5 | ○ | 165.5 | ● |
| 56 | 39.5 | ○ | 167.0 | ● |
| 64 | 39.5 | ○ | 31.8 | ● |
| 72 | 39.5 | ○ | 32.1 | ● |
| 80 | 39.5 | ○ | 32.1 | ○ |
| 120 | 39.5 | ○ | 32.1 | ○ |

○ expresses fitness among Table 3, ** expresses a defect, and - expresses a defect a little.

[0035]

[Table 4]

摩砕時間と赤外線スペクトルにおける特異ピークの吸光度比
および電子写真特性値 (調液直後)

| 碎 粉 時間 (分) | 赤外線スペクトルの吸光度 | | | 電子写真特性値 | | |
|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------|-----------------------|-----------|---------------------------|
| | 733 cm ⁻¹ (A) | 754 cm ⁻¹ (B) | 吸光度比 (A/B) | V ₀ ボルト | DD (%) | E _{1/2} (1.秒) |
| 0 | 0.123 | 0.054 | 2.28 | 275 | 71.5 | 8.06 |
| 18 | 0.065 | 0.055 | 1.20 | 275 | 91.5 | 3.56 |
| 24 | 0.065 | 0.055 | 1.20 | 275 | 91.5 | 3.56 |
| 32 | 0.065 | 0.055 | 1.20 | 275 | 91.5 | 3.56 |
| 40 | 0.065 | 0.055 | 1.20 | 275 | 91.5 | 3.56 |
| 48 | 0.065 | 0.055 | 1.20 | 275 | 91.5 | 3.56 |
| 56 | 0.065 | 0.055 | 1.20 | 275 | 91.5 | 3.56 |
| 64 | 0.065 | 0.055 | 1.20 | 275 | 91.5 | 3.56 |
| 72 | 0.065 | 0.055 | 1.20 | 275 | 91.5 | 3.56 |
| 80 | 0.065 | 0.055 | 1.20 | 275 | 91.5 | 3.56 |
| 120 | 0.065 | 0.055 | 1.20 | 275 | 91.5 | 3.56 |

[0036] In Table 4, although the extinction quotient (Abs_{733}/Abs_{754}) of the peak near 733 cm⁻¹ of an infrared spectrum and near 754 cm⁻¹ becomes small and goes with grinding lapsed time, it becomes almost fixed after grinding time 32 hour, and it also fixed-izes electrophotographic properties. Therefore, it turns out in this case that transition saturation attainment grinding time is 32 hours. However, even if hung from the first still longer time for grinding time 32 hours, the storage stability of the coating liquid which carried out preparation using those paints granular materials was poor, and coating liquid with good storage stability was obtained only after covering the long time of 72 hours or more and grinding, as Table 3 showed.

[0037] When preparation is carried out in example 3 Examples 1 and 2 and an electro photography photo conductor is created by the method of having indicated, using the coating liquid after four-week storage, from the coating liquid thickened remarkably. Since only the thing of the bad spreading side where leveling of liquid has muscle-like coating unevenness bad was obtained at the time of spreading, measurement of electrophotographic properties was omitted. However, since the thing of the normal spreading side was obtained from coating liquid with good storage stability, the electrophotographic-properties value was measured. A result is shown in Table 5.

[0038]

[Table 5]